

PRODUCTION OF SALT-RESISTANT WATER ABSORBING RESIN**Publication number:** JP4227705 (A)**Also published as:****Publication date:** 1992-08-17

JP2901368 (B2)

Inventor(s): IRIE YOSHIO; KAJIKAWA KATSUHIRO; TAKAHASHI MASA;
FUJIWARA TERUAKI +**Applicant(s):** NIPPON CATALYTIC CHEM IND +**Classification:****- international:** C08F2/10; C08F2/44; C08F2/04; C08F2/44; (IPC1-7): C08F2/44**- European:****Application number:** JP19910095215 19910425**Priority number(s):** JP19910095215 19910425; JP19900110089 19900427**Abstract of JP 4227705 (A)**

PURPOSE: To inexpensively produce a water absorbing resin having high gel strength, small change of absorption magnification with salt concentration of aqueous solution to be absorbed and excellent salt resistance. **CONSTITUTION:** The objectives can be attained by production of a salt-resistant water absorbing resin wherein an aqueous solution of at least one monomer component (A) selected from a group consisting of an unsaturated carboxylic acid and a salt thereof is subjected to aqueous solution polymerization in the presence of 1-30 pts.wt. water absorbing resin (B) based on 100 pts.wt. of the monomer component.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-227705

(43) 公開日 平成4年(1992)8月17日

(51) Int.Cl.⁶
C 08 F 2/44

識別記号
MCS

庁内整理番号
8215-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数18(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-95215
(22) 出願日 平成3年(1991)4月25日
(31) 優先権主張番号 特願平2-110089
(32) 優先日 平2(1990)4月27日
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者 入江 好夫
兵庫県姫路市船津町1453-1
(72) 発明者 梶川 勝弘
兵庫県姫路市飾磨区構786番地 加茂社宅
3-334
(72) 発明者 高橋 雅
兵庫県姫路市大津区大津町1丁目16番地51
号
(72) 発明者 藤原 晃明
京都府長岡京市柴の里10-137
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 耐塩性吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の他の目的は、ゲル強度が大きく、かつ吸収させる水溶液の塩濃度による吸収倍率の変化が小さい耐塩性に優れた吸水性樹脂を安価に製造する方法を提供することにある。

【構成】 上記諸目的は、不飽和カルボン酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分(A)の水溶液を、該単量体成分(A)100重量部当たり吸水性樹脂(B)1~30重量部の割合で存在させて水溶液重合することによる耐塩性吸水性樹脂の製造方法により達成される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分(A)の水溶液を、該単量体成分(A)100重量部当たり吸水性樹脂(B)1~30重量部の割合で存在させて水溶液重合することによる耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 水溶液重合が攪拌混合下に行われる請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 水溶液重合が複数の回転攪拌軸を有する反応容器内で攪拌混合下に行われる請求項2に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 複数の回転攪拌軸を有する反応容器が二ダードである請求項3に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】 単量体成分(A)に対して架橋剤を0.001~0.1モル%の量で用いる請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項6】 該単量体成分(A)100重量部当たり該吸水性樹脂(B)5~20重量部の量の存在下に水溶液重合が行われる請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項7】 該吸水性樹脂(B)の含水率が0.1~10重量%である請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項8】 該吸水性樹脂(B)の90~100重量%が1~149μmの粒径を有するものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項9】 該吸水性樹脂(B)が水溶液重合により得られるものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項10】 該吸水性樹脂(B)が単量体成分(A)を重合することにより得られるものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項11】 該単量体成分(A)が(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項12】 該単量体成分(A)が(メタ)アクリル酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項13】 該単量体成分(A)が(メタ)アクリル酸10~70モル%およびアクリル酸塩90~30モル%よりなるものである請求項12に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項14】 該単量体成分(A)に対して架橋剤を0.001~0.1モル%の量で用いる請求項13に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項15】 該吸水性樹脂(B)が部分中和アクリ

10

ル酸塩重合体の架橋体である請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項16】 該吸水性樹脂(B)が請求項13に記載の単量体成分(A)を水溶液重合して得られるものである請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項17】 該吸水性樹脂(B)が架橋剤を0.001~0.1モル%含有しアクリル酸中のカルボキシル基を0.3~0.9当量中和してなる単量体の重合体の架橋体である請求項15に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項18】 水溶液重合により得られた含水吸水性樹脂を乾燥し、ついで分級により該吸水性樹脂(B)の粒度範囲に相当する吸水性樹脂(C)を除去する請求項1に記載の耐塩性吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐塩性吸水性樹脂の製造方法に関するものである。詳しく述べると、ゲル強度が高くかつ耐塩性が改良された吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 吸水性樹脂は従来から、おむつ、生理用品、土壤保水剤、シール剤をはじめとする各種吸水材料に利用されている。

【0003】 このような吸水性樹脂としてはカルボキシル基等の電解質構造を有するものと、ノニオン性の親水性セグメントを有するものに大別され、前者としては例えばアクリル酸(塩)重合体の架橋体(特開昭55-84, 304号公報等)、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物(特公昭49-43, 395号公報)、澱粉-アクリル酸のグラフト共重合体の中和物(特公昭53-46, 199号公報)、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物(特公昭53-13, 495号公報)が、後者としては架橋ポリビニルアルコール変性物(特開昭54-20093号公報)、ポリエチレンオキサイド部分架橋物(特開昭61-130, 324号公報)等が知られている。

【0004】 吸水性樹脂は、その特質から種々の水溶液を吸収させる目的で幅広く産業分野に使用されているが、吸収させる液の種類によっては吸収倍率が非常に異なり、例えば、おむつに使用した場合には、尿中の塩濃度の変化により吸収倍率が変化して品質のフレにつながったり、塩濃度により膨潤体積が変化するため、農園芸分野や止水剤の分野での用途が制限された場合があった。

【0005】 例えば、前者のカルボキシル基等の電解質構造を有する吸水性樹脂は一般にゲル強度が高く、かつ純水(脱イオン水)等では非常に高い吸収倍率を示すものの、食塩等の電解質を有する溶液に対しては吸収倍率が著しく低下し、いわゆる耐塩性が低いという問題点があ

る。

【0006】後者のノニオン性親水性セグメントを有する吸水性樹脂は電解質溶液に対する吸収倍率の低下は小さく、耐塩性という面では優れているが、ゲル強度が弱く、吸水速度もおそく、吸収倍率の絶対値も低いものである。

【0007】また、耐塩性の優れた樹脂として、強電改質であるスルホン酸基を導入した吸水性樹脂（特開昭6-1-36, 309号公報、特開昭56-161, 412号公報）も知られているが、多価イオンを含んだ液に対しては優れた耐塩性を発揮するが、一価イオンを含んだ液に対してはアクリル酸塩架橋体等と同様に耐塩性に劣ったものである。しかも、原料にスルホン酸基を有するモノマーを使うため高価である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、耐塩性吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の他の目的は、ゲル強度が大きく、かつ吸収させる水溶液の塩濃度による吸収倍率の変化が小さい耐塩性に優れた吸水性樹脂を安価に製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、不飽和カルボン酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分（A）の水溶液を、該単量体成分（A）100重量部当たり吸水性樹脂（B）1～30重量部の割合で存在させて水溶液重合することによる耐塩性吸水性樹脂の製造方法により達成される。

【0011】

【作用】本発明の製造方法による得られる耐塩性吸水性樹脂は、耐塩性、ゲル強度が、ともに著しく優れている。また本発明においては得られた耐塩性吸水性樹脂中に含まれる特定粒度範囲の樹脂をさらに吸水性樹脂（B）として繰り返し用いることもでき、例えば細かい粒度範囲の樹脂を吸水性樹脂（B）として用いた場合には得られた製品は、例えば149μm以下の微粉の混在量が著しく低減され、吸収諸特性、経済性にも優れたものとなるばかりでなく、これを用いて紙おむつ、生理綿等の各種吸収物品に加工する際に微粉が飛散する心配もなく、労働衛生の面での問題も解消するという利点をも有するものである。したがって、本発明により得られる耐塩性吸水性樹脂は、その特性を生かし、おむつ、生理用品、農園芸用、シール剤、推進工法用滑剤、地盤掘削における逸泥防止、泥水の固定剤、カーペット下敷、農業用被覆剤等に有效地に使用できる。

【0012】本発明に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコニ酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコニ酸等が、また不飽和カルボン酸の塩としては、これらのアルカリ金属

塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩等を挙げることができ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。

【0013】ただし、耐塩性が優れた吸水性樹脂を得るために、不飽和カルボン酸および／またはその塩としてアクリル酸および／またはアクリル酸塩を必須成分として用いるのが好ましい。特にアクリル酸10～70モル%、好ましくは20～40モル%およびアクリル酸塩90～30モル%、好ましくは80～60モル%よりなるものが好ましい。

【0014】単量体成分（A）には、上記不飽和カルボン酸および／またはその塩以外に、他の不飽和単量体が含まれていてもよい。

【0015】他の不飽和単量体としては、例えば2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビニルトルエンスルホン酸等の不飽和スルホン酸およびそれらの塩；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミン化合物およびそれらの塩；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, Nジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド；スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレンまたはその誘導体；（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル等を挙げることができ、これらの1種、または2種以上を単量体成分（A）中の50重量%未満、好ましくは40重量%未満の範囲で用いることができる。

【0016】本発明に用いられる吸水性樹脂（B）は吸水して含水ゲル状物となり得る水不溶性樹脂であれば特に制限されず、例えばカルボキシメチルセルロース架橋物、架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合架橋体のケン化物、ポリエチレンオキシド部分架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合架橋体の加水分解物、澱粉-アクリル酸のグラフト共重合架橋体の中和物、部分中和（メタ）アクリル酸重合体の架橋体等が挙げられる。

【0017】好ましくは、部分中和（メタ）アクリル酸

重合体の架橋体で、例えば特開昭56-93, 716号公報、特開昭56-131, 608号公報、特開昭56-147, 806号公報、特開昭58-71907号公報、特開昭58-117, 222号公報、特公昭54-30, 710号公報、特公昭54-37, 994号公報、特公昭53-46, 200号公報、米国特許第4, 041, 228号公報で開示されていた吸水能が100～1000倍の吸水性樹脂等は、いずれも本発明の吸水性樹脂(B)として好ましく利用できる。中でも、単量体成分を均一に吸収して膨潤し、IPN構造やグラフト化を効率よく起こして優れた耐塩性吸水性樹脂を得るために、吸水性樹脂(B)としては、含水率が0.1～10重量%の粉末状のものが好ましい。また、単量体成分(A)の吸水を速やかに起こせるためにも、吸水性樹脂(B)は、その90～100重量%が1～14.9μm、特に1～7.4μmの粒子径を有するが好ましい。

【0018】吸水性樹脂(B)を構成するとの単量体成分(A)は、同じであっても異なっていてもよいが、最終的に得られる吸水性樹脂の物性や後述するように、本発明の操作を繰り返す場合を考えると、同一組成であることが好ましい。また、吸水性樹脂(B)を得るための重合方法も、水溶液重合であっても、その他の重合方法であってもよいが、同じく本発明の操作を繰り返す場合を考えると、水溶液重合であることが好ましい。また、前記不飽和カルボン酸の重合体を、そのカルボキシル基が0.3～0.9当量、好ましくは、0.6～0.8当量中和されてなるものであってもよい。このような吸水性樹脂(B)としては、通常の製法により得られる吸水性樹脂、または必要により特定粒度範囲を選んだ吸水性樹脂を用いてもよく、市販の吸水性樹脂製品を当事者に周知の粉碎機によりさらに粉碎して得てもよく、また、本発明の製造方法の水溶液重合を行った後、乾燥、分級して得られる耐塩性吸水性樹脂中に含まれる吸水性樹脂(B)と同様の粒度範囲の樹脂(C)を除去し、再度吸水性樹脂(B)として繰り返し用いてよい。また、吸水性樹脂(B)は、粒子の表面部分の架橋密度が高められるような処理を施されたものでもよい。

【0019】吸水性樹脂(B)の使用量は、耐塩性が特に優れた吸水性樹脂を効率よく得るために、単量体成分(A)100重量部に対して1～30重量部、好ましくは5～20重量部である。この量が30重量部を越すと、単量体成分(A)の中に吸水性樹脂(B)が均一に分散膨潤し得ず、樹脂が析出した状態になり、所望とする吸収倍率の高い耐塩性吸水性樹脂が得られない。また、1重量部未満では、本発明の意思するところの耐塩性が発現しない。また、吸水性樹脂(B)の単量体成分(A)への添加は、単量体成分(A)の重合が開始するまでに行うのが一般的であるが、重合開始後、未だ系が流動性を保持している状態であれば、この時期に吸水性樹脂(B)を添加することもできる。

【0020】本発明の製造方法によれば、架橋剤を用いずに単量体成分(A)を吸水性樹脂(B)の存在下で水溶液重合するだけでも、該単量体成分(A)が該吸水性樹脂(B)にグラフトまたはIPN構造をとりながら重合するために、耐塩性吸水性樹脂を得ることができると推測されるが、更に、ゲル強度がよりすぐれた吸水性樹脂を得るために、重合時単量体成分(A)に架橋剤を配分しておくのが好ましい。

【0021】本発明に用いることができる架橋剤としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトルジ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペントエリスリトル、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、α-メチルクロロヒドリン等のハロエボキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキザール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の多価金属化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上を、反応性を考慮した上で適宜選んで用いることができるが、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を架橋剤として用いるのが最も好ましい。

【0022】これらの架橋剤は必要かつ充分な効果を発現させるために単量体成分(A)に対して0.001～0.1モル%、特に好ましくは0.01～0.05モル%の量で用いるのがより好ましい。0.1モル%を越えると吸収倍率自体の低下を招く場合があるので注意を要する。

50 【0023】本発明においてはその重合方法として水溶

性重合を用いることが必須である。他の重合法、例えば逆相懸濁重合、噴霧重合、沈殿重合等では、単量体成分(A)中に吸水性樹脂(B)が安定に分散して均一に存在し得ず、本発明の意図する耐塩性の効果は得られない。

【0024】また、水溶液重合は単量体成分(A)中に吸水性樹脂(B)を均一に分散し、グラフト反応等を効率よく行わせるために、攪拌混合下に行なうことが好ましい。そのためには回転攪拌軸を有する反応容器内で該回転攪拌軸の剪断力により、重合に伴い生成するゲル状物を、細分化しながら重合を行うことが更に好ましく、例えば特開昭57-34,101号公報、US-A-4,625,001およびEP0343,919に開示されているように複数の回転攪拌軸を有する反応容器としてニーダーを用いるのが最も好ましい。

【0025】重合の開始方法としては、例えばラジカル重合開始触媒を用いる方法、活性エネルギー線を照射する方法等が挙げられる。ラジカル重合開始触媒としては、例えば過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物；2-2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等のラジカル発生剤や、これらラジカル発生剤と亜硫酸水素ナトリウム、レーサスコルビン酸、第一鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤などが用いられる。その使用量は、単量体成分(A)に対して0.01～1.0重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。水溶液重合するに際して、重合用溶媒としては水だけを用いるのが好ましいが、必要によりメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の親水性有機溶剤を水に添加して用いてよい。

【0026】水溶液重合時の単量体成分(A)の濃度は特に制限されずに広い範囲とすることができますが、重合反応の制御の容易さや、収率を考慮すれば、単量体成分(A)：水の比率を1:9～7:3(重量比)、特に3:7～5:5の範囲とするのが好ましい。

【0027】本発明において耐塩性とは、吸収させる水溶液中の塩濃度における、吸収倍率の変化の程度が少ないことを意味し、耐塩性=生理食塩水の吸収倍率/純水(脱イオン水)の吸収倍率と定義される。

【0028】吸水性樹脂の耐塩性が向上すると、例えば紙おむつや生理用品中の吸収剤に用いた場合には、尿中の塩濃度の影響をうけにくく、安定した吸収倍率を有し液体の吸収性に優れたものとなり、また、海水等のシール剤に用い場合には、シール効果が塩濃度によって影響され難くなる利点がある。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する

10

20

30

40

が、本発明の範囲はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0030】耐塩性吸水性樹脂の吸収倍率、ゲル強度は、次に示す方法により測定した。

【0031】(1) 純水(脱イオン水)の吸収倍率；耐塩性吸水性樹脂約0.05gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、大過剰の純水(脱イオン水)に30分間浸漬し、引き上げてペーパー上で水切りを行い、吸液後の重量を測定した。空のティーバッグ式袋自体を同様の手順で吸液した時の重量をプランクとして、次式にしたがって純水(脱イオン水)の吸収倍率を算出した。純水(脱イオン水)の吸収倍率(g/g)=(吸液後の重量g-プランクg)/(耐塩性樹脂の重量g)

(2) 生理食塩水の吸収倍率；耐塩性吸水性樹脂約0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、大過剰の生理食塩水(0.9重量%NaCl)に30分間浸漬し膨潤させ、引き上げてペーパー上で水切りをし、吸液後の重量を測定した。空のティーバッグ式袋自体を同様の手順で吸液した時の重量をプランクとして、次式にしたがって純水の吸収倍率を算出した。

【0032】生理食塩水の吸収倍率(g/g)=(吸液後の重量g-プランクg)/(耐塩性樹脂の重量g)なお、耐塩性は、耐塩性=生理食塩水の吸収倍率/純水(脱イオン水)の吸収倍率で表す。

【0033】(3) ゲル強度；膨潤ヒドロゲルを、半径2.5cmの円盤を具備する応カレオメーターにより、試料の厚み0.1cm、振動周波数1.0Hzの条件下に測定した。膨潤ヒドロゲルの剪断弾性率をもってゲル強度とした。なお、膨潤ヒドロゲルは、耐塩性吸水性樹脂を人工尿(尿素1.9重量%、NaCl 0.8重量%、CaCl₂ 0.1重量%、MgSO₄ 0.1重量%)に1時間浸漬し膨潤させた後、過剰の人工尿を濾紙で除去することによって得た。

【0034】実施例1羽根の回転径が120mmのシグマ型羽根を2本有した内容積10リットルのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに、アクリル酸ナトリウム7.5モル%およびアクリル酸2.5モル%からなる単量体成分(A)の水溶液4400g(単量体成分の濃度3.7重量%)と、架橋剤としてのトリメチルメチロールプロパンアクリレート2.72g(0.05モル%対単量体成分(A))を入れ、空素ガスを吹き込んで反応系内を空素置換した。次いで2本のシグマ型羽根を、回転せながら、吸水性樹脂(日本触媒化学工業株式会社製、アクアリックCA)をハンマーミルで粉碎し、100メッシュの金網を通過させて得られた粒子径1～149μmの吸水性樹脂(B)162g(1.0重量%対単量体成分(A))を入れ、ジャケットに30℃の温水を通すことによって反応径内を加熱しながら、開始剤として

過硫酸ナトリウム 1. 20 g と亜硫酸水素ナトリウム 1. 10 g を添加した。重合反応開始後更に 60 分間重合反応を続行して得られたゲル重合体は、約 3 mm の径の細粒に細分化されていた。得られたゲル重合体を金網上で 150 ℃ の温度条件下に 2 時間熱風乾燥した。この乾燥物をハンマーミルを用いて粉碎し、耐塩性吸水性樹脂を得た。得られた耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0035】実施例 2 実施例 1 において吸水性樹脂 (B) の量を 407 g (25 重量% 対単量体成分 (A)) とする以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、耐塩性吸水性樹脂を得た。この耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0036】実施例 3 実施例 2 において架橋剤を用いなかった以外は、実施例 2 と同様な操作を繰り返して、耐塩性吸水性樹脂を得た。この耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0037】実施例 4 実施例 1 で用いたのと同様の双腕型ニーダーに、アクリル酸ナトリウム 282 g およびアクリル酸 108 g およびスルホエチルアクリレートのナトリウム塩 606 g からなる単量体成分 (A) の水溶液 2490 g (単量体成分の濃度 40 重量%) と、架橋剤としてのトリメチルメチロールプロパントリアクリレート 0.888 g (0.04 モル% 対単量体成分 (A)) とを入れ、空素ガスを吹き込んで反応系内を空素置換した。次いで 2 本のシグマ型羽根を、それぞれ回転させながら、実施例 1 で用いた吸水性樹脂 (B) 97 g (10 重量% 対単量体成分 (A)) を入れ、ジャケットに 30 ℃ の温水を通すことによって反応系内を加熱しながら、重合開始剤として過硫酸ナトリウム 0.9 g と L-アスコルビン酸 0.038 g を添加した。重合反応開始後更に 90 分間重合反応を続行して得られたゲル重合体は、約 3 mm の径の細粒に細分化されていた。得られたゲル重合体を金網上で 150 ℃ の温度条件下に 2 時間熱風乾燥した。この乾燥物をハンマーミルを用いて粉碎し、耐塩性吸水性樹脂を得た。得られた耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0038】実施例 5 実施例 4 において架橋剤を用いなかった以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返して、耐塩性吸水性樹脂を得た。この耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。実施例 6 実施例 4 において吸水性樹脂 (B) の量を 49.8 g (5 重量% 対単量体成分 (A)) とする以外は、実施例 4 と同様な操作を繰り返して、耐塩性吸水性樹脂を得た。この耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0039】実施例 7 実施例 1 において吸水性樹脂 (B) の量を 20 メッシュの金網を通過した粒子径 1 ~ 840 μm の粉末とする以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、耐塩性吸水性樹脂を得た。この耐塩性吸水性樹脂の性能を表 1 に示す。

【0040】比較例 1 実施例 1 において吸水性樹脂 (B) の量を 3256 g (50 重量% 対単量体成分 (A)) とする以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、比較用樹脂を得た。この比較用樹脂の性能を表 1 に示す。

【0041】比較例 2 実施例 1 において吸水性樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、比較用樹脂を得た。この比較用樹脂の性能を表 1 に示す。

【0042】比較例 3 実施例 1 において架橋剤量を 27.2 g (0.5 モル% 対単量体成分 (A)) とし、かつ吸水性樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返して、比較用樹脂を得た。この比較用樹脂の性能を表 1 に示す。

【0043】比較例 4 減圧乾燥法にて充分に脱水を行った平均分子量 10 万のポリエチレンオキシド樹脂 20 部およびトリエチレンジアミン 0.05 部をアセトニトリル 280 部中に加え、窒素雰囲気中 30 ~ 40 ℃ にて完全に溶解せしめた後、1,4-フェニレンジイソシアノート 0.2 部を加え 70 ℃ にて 5 時間反応を行い、水に不溶性の均一な樹脂溶液を得た。この反応生成物をガラスシャーレ中に流延し 40 ℃ にて真空乾燥を行い、粉碎することにより比較用樹脂を得た。この比較用樹脂の性能を表 1 に示す。

【0044】比較例 5 実施例 3 において吸水性樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 3 と同様な操作を繰り返して、比較用樹脂を得た。この比較用樹脂の性能を表 1 に示す。

【0045】比較例 6 搅拌機、還流冷却器、温度計、空素ガス導入管および滴下ロートを付した 2 リットルの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキサン 1.0 リットルを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート 3.0 g を加えて溶解させ、空素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0046】別にフラスコ中にアクリル酸ナトリウム 84.6 g、アクリル酸 21.6 g および架橋剤として N,N'-メチレンビスアクリルアミド 0.0925 g (0.05 モル% 対単量体成分 (A)) をイオン交換水 197 g に溶解し、更に実施例 1 で用いた吸水性樹脂 (B) 10.6 g (10 重量% 対単量体成分 (A)) を加えて単量体水溶液を調整した。

【0047】この単量体水溶液に過硫酸カリウム 0.15 g を加えて溶解させた後、空素ガスを吹き込んで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。

【0048】次いで、このフラスコ内の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて、搅拌することにより分散させた。その後、浴温を 65 ℃ に昇温して重合反応を開始させた後、2 時間この温度を保持して重合を完了した。重合終了後シクロヘキサンとの共沸脱水により含水ゲル中の水を留去した後、濾過し、比較用樹脂を得

11

た。この比較用樹脂の性能を表1に示す。

【0049】

【表1】

	吸収倍率(g/g)		耐 塩 性 (dyna/cm ²)	ゲル強度
	純 水 (単位g/g)	生 理 食塩水		
実施例1	139	43	0.31	28000
	2	125	0.32	30000
	3	127	0.33	25000
	4	85	0.40	32000
	5	105	0.38	28000
	6	113	0.37	23000
	7	146	0.26	24000
比較例1	120	21	0.18	34000
	2	310	0.14	17000
	3	130	0.16	23000
	4	14	0.71	--
	5	(注)	--	--
	6	380	0.12	16000

(注) ほぼ溶解した。

(7) 12

【0050】

【発明の効果】本発明の不飽和カルボン酸およびその塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分(A)の水溶液を、該単量体成分(A)100重量部当たり吸水性樹脂(B)1~30重量部の割合で存在させて水溶液重合することによる耐塩性吸水性樹脂の製造方法により得られた耐塩性が向上した耐塩性吸水性樹脂を、例えば紙おむつや生理用品中の吸収剤に用いた場合には、尿中の塩濃度の影響をうけにくく、安定した吸収倍率を有し液体の吸収性に優れたものとなり、また、海水等のシール剤に用い場合には、シール効果が塩濃度によって影響され難くなる利点がある。

10

20